

TS27
WD

PCT/JP2004/008648

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

20.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 6月16日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-171122
[ST. 10/C]: [JP2003-171122]

REC'D 22 JUL 2004

WIPO

PCT

出 願 人
Applicant(s): 帝人株式会社

BEST AVAILABLE COPY

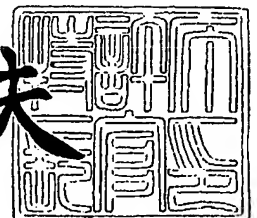
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3050859

【書類名】 特許願

【整理番号】 2003128A52

【提出日】 平成15年 6月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 12/44
C08B 31/00

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

【氏名】 大野 文

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

【氏名】 豊原 清綱

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

【氏名】 峯松 宏昌

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094514

【弁理士】

【氏名又は名称】 林 恒徳

【選任した代理人】

【識別番号】 100094525

【弁理士】

【氏名又は名称】 土井 健二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 030708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012257

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

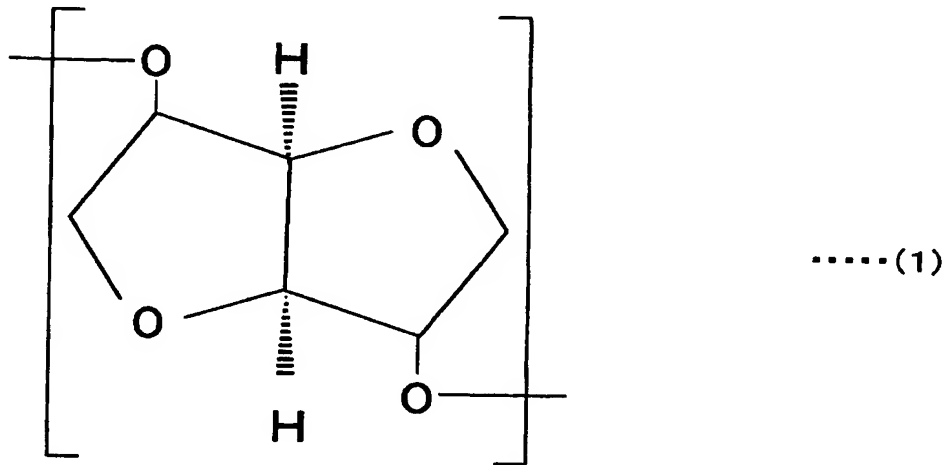
【発明の名称】 ポリカーボネートおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1, 3-プロパンジオール残基および次式 (1) で与えられる糖質由来のエーテルジオール残基を含んでなるポリカーボネートにおいて、

当該糖質由来のエーテルジオール残基が、全ジオール残基中、65～98重量%を占めるポリカーボネート。

【化 1】



【請求項 2】 前記の糖質由来のエーテルジオール残基として、イソソルビド残基を含んでなる、請求項 1 に記載のポリカーボネート。

【請求項 3】 前記イソソルビド残基が、全ジオール残基中、65～98重量%を占める、請求項 2 に記載のポリカーボネート。

【請求項 4】 1, 3-プロパンジオール残基の 100 重量部に対し、下記のグリコール残基を合計で 0～50 重量部含んでなる、請求項 1～3 のいずれかに記載のポリカーボネート。

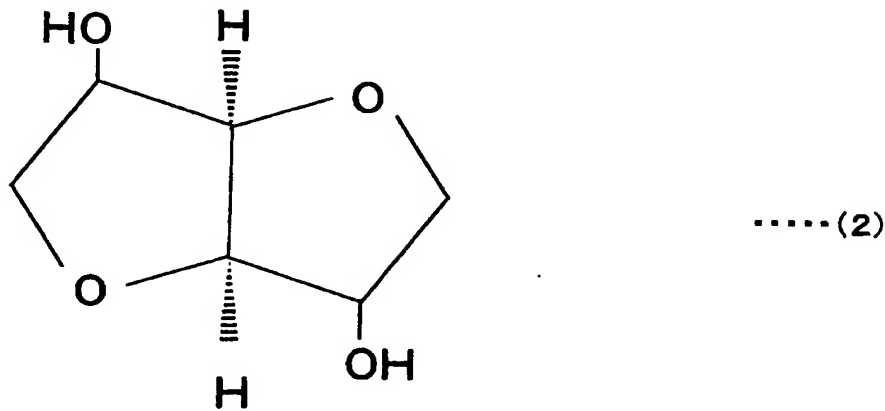
—O—C_mH_{2m}O— (ただし、m は、2 または 4～12 の整数)

【請求項 5】 ガラス転移温度が 80℃以上である、請求項 1～3 のいずれかに記載のポリカーボネート。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載のポリカーボネートを、少なくとも 1, 3-プロパンジオールと式 (2) で表される糖質由来のエーテルジオ

ールと炭酸ジエステルとを用いて、溶融重合法により製造する、ポリカーボネートの製造方法。

【化 2】



【請求項 7】 重合触媒の存在下、少なくとも前記 1, 3-プロパンジオールと式 (2) で表される糖質由来のエーテルジオールと炭酸ジエステルとを、常圧で加熱反応させ、ついで、減圧下、180℃以上280℃以下の温度で加熱しながら溶融重縮合させる、請求項 6 に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項 8】 重合触媒として、含窒素塩基性化合物とアルカリ金属化合物とアルカリ土類金属化合物とからなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物を使用する、請求項 7 に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項 9】 重合触媒として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドと 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン二ナトリウム塩とを使用する、請求項 8 に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項 10】 前記炭酸ジエステルとしてジフェニルカーボネートを使用する、請求項 6～9 のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、再生可能資源から誘導される部分を含有するポリカーボネートに関する。

【0002】

【従来の技術】

一般的に、ポリカーボネートは石油資源から得られる原料を用いて製造されるが、石油資源の枯渇が懸念されており、植物などの再生可能資源から得られる原料を用いたポリマーの製造が求められている。

【0003】

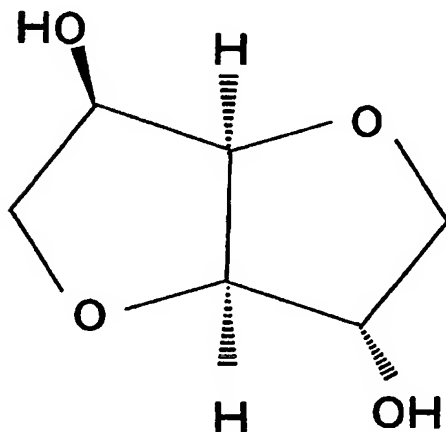
下記(2)に示したエーテルジオールは、再生可能資源、たとえば糖類およびでんぷんなどから容易に作られ、3種の立体異性体が知られている。

【0004】

具体的には、式(5)に示す、1,4:3,6-ジアニヒドロ-D-ソルビトール(本明細書では、以下「イソソルビド」と呼称する)、式(6)に示す、1,4:3,6-ジアニヒドロ-D-マンニトール(本明細書では、以下「イソマンニド」と呼称する)、式(7)に示す、1,4:3,6-ジアニヒドロ-L-イジトール(本明細書では、以下「イソイディッド」と呼称する)である。イソソルビド、イソマンニド、イソイディッドはそれぞれD-グルコース、D-マンノース、L-イドースから得られる。たとえばイソソルビドの場合、D-グルコースを水添した後、酸触媒を用いて脱水することにより得ることができる。

【0005】

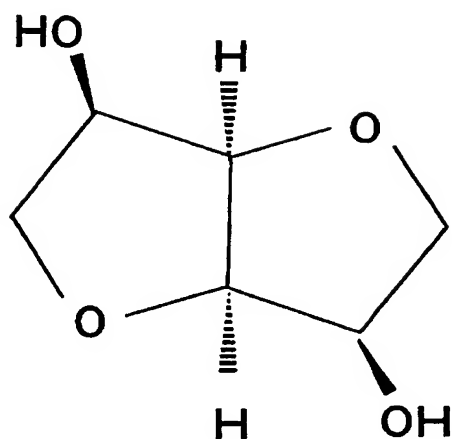
【化3】



.....(5)

【0006】

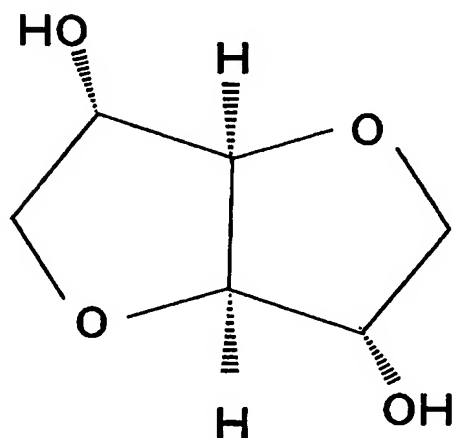
【化4】



.....(6)

【0007】

【化5】



.....(7)

【0008】

これまで、上記のエーテルジオールの中でも、特に、モノマーとしてイソソルビドを中心に用いてポリカーボネートに組み込むことが検討されてきた（たとえば、特許文献1、非特許文献1、2、3参照。）。しかし、その剛直な構造のため、ガラス転移温度や熔融粘度が非常に高くなり、成形加工が困難であるという問題を抱えている。

【0009】

また、イソソルビドとさまざまなジフェノールとのコポリカーボネートの製造

方法が報告されている（たとえば、特許文献2、非特許文献4，5，6参照。）が、これらの原料は石油由来であり、ビスフェノールAのように内分泌攪乱性を示す化合物を大量に使用するという問題を抱えている。

【0010】

一方、脂肪族ジオールより誘導されたポリカーボネートについては、エチレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、1，10-デカンジオールから誘導されたポリカーボネートのガラス転移温度はそれぞれ0～5℃、-35℃、-41℃、-50℃である（たとえば、非特許文献7，8参照。）。これら脂肪族ジオールは再生可能資源から得ることも可能であるが、その柔軟な構造のため、通常、室温下でオイル状もしくは低融点の固体であり、耐熱性に乏しいという欠点を有しており、よりガラス転移温度の高い共重合体の報告はない。

【0011】

イソソルビドと脂肪族ジオールとの共重合ポリカーボネートに関する報告は少ない。その一つが1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサジオール、1，8-オクタンジオール、1，10-デカンジオールなどの脂肪族ジオールとイソソルビドとの共重合ポリカーボネートである（たとえば、非特許文献9参照。）。

【0012】

これらの重合体のガラス転移点は、それぞれ、脂肪鎖が長くなるにつれて低下し、65℃、26℃、12℃、-1℃であることが観測されており、耐熱性に乏しい。また、現在までのところ、イソソルビドと1，3-プロパンジオールとを共重合したポリカーボネートの報告は知られていない。

【0013】

【特許文献1】

独国特許出願公開第2938464号明細書（特許請求の範囲）

【0014】

【特許文献2】

特開昭56-110723号公報（特許請求の範囲）

【0015】

【非特許文献1】

「ズルナルフュアプラクティシュヘミー」 (" Journal fuer praktische Chemie"), 1992年, 第334巻, p. 298~310

【0016】

【非特許文献2】

「マクロモレキュールズ」 (" Macromolecules"), 1996年, 第29巻, p. 8077~8082

【0017】

【非特許文献3】

「ジャーナルオブアプライドポリマーサイエンス」 (" Journal of Applied Polymer Science"), 2002年, 第86巻, p. 872~880

【0018】

【非特許文献4】

「マクロモレキュラーケミストリーアンドフィジックス」 (" Macromolecular Chemistry and Physics"), 1997年, 第198巻, p. 2197~2210

【0019】

【非特許文献5】

「ジャーナルオブポリマーサイエンスパートエイ」 (" Journal of Polymer Science Part A"), 1997年, 第35巻, p. 1611~1619

【0020】

【非特許文献6】

「ジャーナルオブポリマーサイエンスパートエイ」 (" Journal of Polymer Science Part A"), 1999年, 第37巻, p. 1125~1133

【0021】

【非特許文献7】

「ジャーナルオブポリマーサイエンス；ポリマーレターズエディション」 ("Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition", 1980年, 第18巻, p. 599~602

【0022】

【非特許文献8】

「マクロモレキュラーケミストリーアンドフィジックス」 ("Macromolecular Chemistry and Physics", 1998年, 第199巻, p. 97~102

【0023】

【非特許文献9】

岡田他, 「再生可能資源からの環境低負荷プラスチックの生産に基づく持続型材料システムの構築」 (文部科学省科学研究費補助金特定領域研究 (B) 「環境低負荷高分子」), 第7回公開シンポジウム講演要旨集, 2002年, p. 26~29

【0024】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、再生可能資源から誘導される部分を含有する新規なポリカーボネートを提供することを目的とする。更に、再生可能資源から誘導される部分を含有し、かつ、優れた耐熱性を持つ新規なポリカーボネートを提供することを目的とする。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになるであろう。

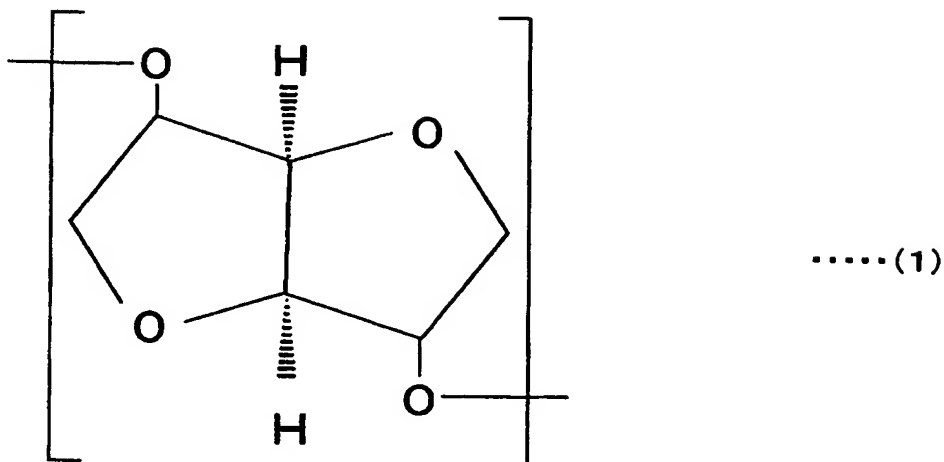
【0025】

【課題を解決するための手段】

本発明の一態様によれば、1, 3-プロパンジオール残基および次式 (1) で与えられる糖質由来のエーテルジオール残基を含んでなるポリカーボネートにおいて、糖質由来のエーテルジオール残基が、全ジオール残基中、65~98重量%を占めるポリカーボネートが提供される。

【0026】

【化6】



【0027】

糖質由来のエーテルジオール残基として、イソソルビド残基を含んでなること、1, 3-プロパンジオール残基の100重量部に対し下記のグリコール残基を合計で0～50重量部含んでなること、ガラス転移温度が80℃以上であることが好ましい。

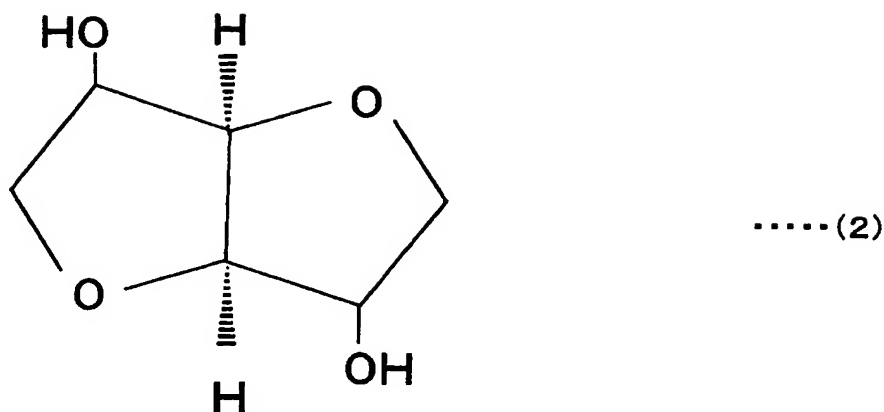
【0028】

$-O-C_mH_{2m}O-$ (ただし、 m は、2または4～12の整数)

本発明の他の一態様によれば、上記のポリカーボネートを、少なくとも1, 3-プロパンジオールと式(2)で表される糖質由来のエーテルジオールと炭酸ジエステルとを用いて、溶融重合法により製造する、ポリカーボネートの製造方法が提供される。

【0029】

【化 7】



【0030】

重合触媒の存在下、少なくとも 1, 3-プロパンジオールと式 (2) で表される糖質由来のエーテルジオールと炭酸ジエステルとを、常圧で加熱反応させ、ついで、減圧下、180℃以上280℃以下の温度で加熱しながら熔融重縮合させること、重合触媒として、含窒素塩基性化合物とアルカリ金属化合物とアルカリ土類金属化合物とからなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物を使用すること、特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドと 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン二ナトリウム塩とを使用すること、炭酸ジエステルとしてジフェニルカーボネートを使用することが好ましい。

【0031】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を実施例等を使用して説明する。なお、これらの実施例等および説明は本発明を例示するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。本発明の趣旨に合致する限り他の実施の形態も本発明の範疇に属し得ることは言うまでもない。

【0032】

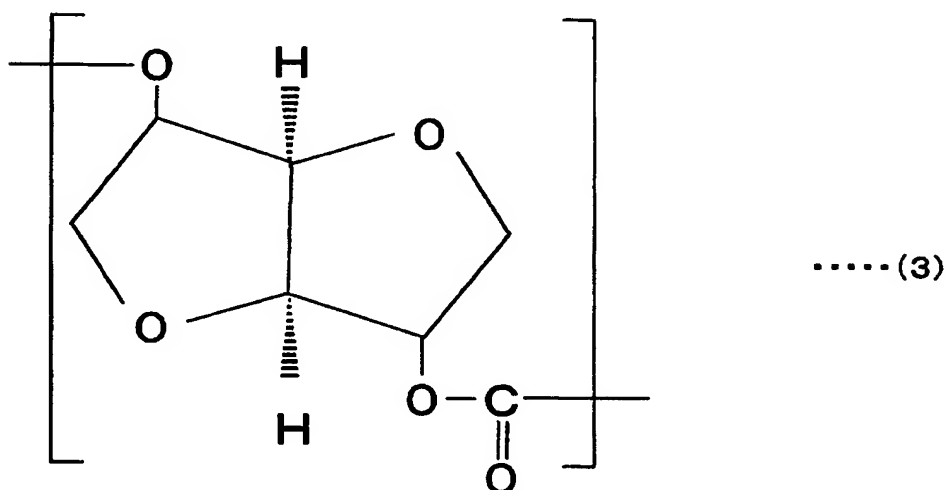
種々の共重合ポリカーボネートの耐熱性について検討した結果、イソソルビドに代表されるエーテルジオールと 1, 3-プロパンジオールとを共重合させることにより、耐熱性に優れたポリカーボネートが得られることが見出された。

【0033】

本発明に係るポリカーボネートは、1, 3-プロパンジオール残基および式(1)で表される糖質由来のエーテルジオール残基を含んでなり、糖質由来のエーテルジオール残基が、全ジオール残基中、65～98重量%を占める。好ましくは、全ジオール残基中、85～95重量%を占める。このポリカーボネートは、式(3)の繰り返し単位部分と式(4)の繰り返し単位部分とを有する。

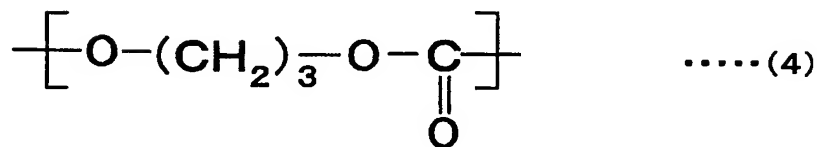
【0034】

【化8】



【0035】

【化9】



【0036】

糖質由来のエーテルジオール残基の含有量がこの範囲よりも少なくなると、得られる樹脂の粘度が下がり、もろいポリマーになる。糖質由来のエーテルジオール残基の含有量がこの範囲よりも多くなると、ガラス転移温度や熔融粘度が非常に高くなり、成形加工が困難になる。

【0037】

本発明のポリカーボネートにおいて糖質由来エーテルジオール残基の量が前記の範囲であれば、1, 3-プロパンジオール残基に加えて他のジオール成分の残基が1, 3-プロパンジオール残基の100重量部に対して0~50重量部の範囲で共重合されていてもよい。たとえば、化学式 $\text{HO}-\text{C}_m\text{H}_{2m}-\text{OH}$ （ただし m は2または4~12の整数）を有する脂肪族アルキレングリコールの残基である、 $-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m}-\text{O}-$ （ただし m は2または4~12の整数）などが好ましい。

【0038】

本発明のポリカーボネートに用いる糖質由来のエーテルジオールは、式(2)の構造を有し、それぞれ式(5), (6), (7)で表される、イソソルビド、イソマンニド、イソイディッドなどが知られている。これら糖質由来のエーテルジオールは自然界のバイオマスから得られる物質で再生可能資源と呼ばれるものの一つである。イソソルビドは、でんぷんから得られるD-グルコースに水添した後、脱水を受けさせることにより得られる。他のエーテルジオールについても、出発物質を除いて同様の反応により得られる。

【0039】

特に、イソソルビドを原料の一つとして使用した、糖質由来のエーテルジオール残基として、イソソルビド残基を含んでなるポリカーボネートが好ましい。イソソルビドはでんぷんなどから簡単に作られるエーテルジオールであり、資源として豊富に入手することができる上、イソマンニドやイソイディッドと比べても製造の容易さ、性質、用途の幅広さの全てにおいて優れている。

【0040】

本発明に係るポリカーボネートが、糖質由来のエーテルジオール残基として、イソソルビド残基を含有する場合、イソソルビド残基が、全ジオール残基中、65~98重量%を占めることが好ましい。全ジオール残基中、85~95重量%を占めることがより好ましい。

【0041】

本発明のポリカーボネートは、ガラス転移温度が少なくとも80℃以上である

ことが好ましい。ガラス転移温度は成形物の耐熱性や、溶融成形性に重要であり、実用に十分な耐熱性と成形性を維持するためにはより好ましくは100℃以上160℃以下である。

【0042】

本発明により、再生可能資源から誘導される部分を含有する新規なポリカーボネート、とりわけ、再生可能資源から誘導される部分を含有し、かつ、耐熱性に優れた新規なポリカーボネートを得ることが可能となる。

【0043】

本発明に係るポリカーボネートは、いかなる製造法で合成してもよく、たとえば炭酸エステル形成性化合物として、ホスゲンを用いる界面重合法や、炭酸ジエステルを用いる溶融法（エステル交換反応）などを用いることができる。このなかで、有害なハロゲン化物を使わずにすみ、コスト面やプロセスが簡単であるなどの面から炭酸ジアリルエステルを用いる溶融法が特に好ましい。

【0044】

本発明に係る重合に用いる炭酸ジエステルとしては、たとえば、ジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス（ジフェニル）カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等があげられ、なかでもコスト面からジフェニルカーボネートが好ましい。

【0045】

本発明に係る溶融重合法では、重合触媒の存在下、原料であるジオールと炭酸ジエステルとを常圧で加熱し、予備反応させた後、減圧下、280℃以下の温度で加熱しながら攪拌して、生成するフェノールを留出させる。原料であるジオールは、少なくとも1,3-プロパンジオールと式（2）で表される糖質由来のエーテルジオールとを含む。系は窒素等の、原料、反応混合物、反応生成物に対し不活性なガスの雰囲気を保つことが好ましい。窒素以外の不活性なガスとしては、アルゴン等を挙げることができる。

【0046】

反応初期に常圧で反応させるのは、オリゴマー化反応を進行させ、反応後期に減圧してフェノールを留去する際、未反応のモノマーが留出してモルバランスが

崩れて重合度が低下することを防ぐためである。本発明に係る製造方法においては、フェノールを適宜系（反応器）から除去することにより反応を進めることができる。そのためには、減圧することが効果的であり好ましい。

【0047】

本発明に係る重合法において、エーテルジオールの分解を抑え、着色が少なく高粘度の樹脂を得るために、できるだけ低温の条件を用いることが好ましいが、重合反応を適切に進めるためには、重合温度は180℃以上280℃以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは240～260℃の範囲である。

【0048】

本発明に係る製造方法では触媒を用いることが好ましい。ここで用いる触媒は、(i) 含窒素塩基性化合物、(ii) アルカリ金属化合物、(iii) アルカリ土類金属化合物等である。これらは、一種類を独立に使用しても、複数種使用してもよい。(i) と (ii) または (i) と (iii) または (i) と (ii) と (iii) の併用が好ましい場合が多い。

【0049】

(i) については好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、(ii) については、好ましくはナトリウム塩類であり、中でも2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン二ナトリウム塩を用いることが特に好ましい。

【0050】

本発明により、再生可能資源から誘導される部分を含有するポリカーボネート、とりわけ、再生可能資源から誘導される部分を含有し、かつ、耐熱性に優れたポリカーボネートを容易に製造することが可能となる。

【0051】

【実施例】

次に本発明に係る実施例を詳述する。例中にあげる各種の評価項目は次のようにして求めた。物性についてはまとめて表1に示す。

【0052】

(1) ガラス転移温度の測定

ガラス転移温度 (T_g) の測定は、D u p o n t 社製910示差走査熱量計を

用い、窒素ガス気流下、毎分 20℃ の速度で昇温して測定を行った。

【0053】

(2) 還元粘度の測定

ポリマーの還元粘度 (dL/g) は、フェノール/テトラクロロエタン (体積比 50/50) の混合溶媒 10 mL に対して 120 mg を溶解して得た溶液の 30℃ における粘度をウベローデ粘度計で測定した。

【0054】

[実施例 1]

イソソルビド 23.4 g と 1,3-プロパンジオール 3.0 g とジフェニルカーボネート 42.8 g とを三口フラスコに入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよび 2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン二ナトリウム塩を仕込んで窒素雰囲気下 180℃ で溶融した。

【0055】

攪拌下、反応槽内を 1.8×10^{-3} MPa に減圧し、生成するフェノールを留去しながら 20 分間反応させた。次に 200℃ に昇温した後、徐々に減圧し、フェノールを留去しながら 4.00×10^{-3} MPa で 25 分間反応させ、さらに、215℃ に昇温して 10 分間反応させた。

【0056】

ついで、徐々に減圧し、 2.67×10^{-3} MPa で 10 分間、 1.33×10^{-3} MPa で 10 分間反応を続行し、さらに減圧し、 4.00×10^{-5} MPa に到達したら、徐々に 250℃ まで昇温し、最終的に 250℃, 6.66×10^{-5} MPa で 1 時間反応せしめた。

【0057】

還元粘度が 0.902 dL/g でガラス転移温度が 143.8℃ のポリマーが得られた。

【0058】

[実施例 2]

イソソルビド 26.3 g と 1,3-プロパンジオール 1.5 g とジフェニルカーボネート 42.8 g とを三口フラスコに入れ、重合触媒としてテトラメチルア

ンモニウムヒドロキシドおよび2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン二ナトリウム塩を仕込んで窒素雰囲気下180℃で熔融した。

【0059】

実施例1と同様に重合させて、還元粘度が0.298 dL/gでガラス転移温度が150.7℃のポリマーが得られた。

【0060】

[実施例3]

イソソルビド20.5gと1, 3-プロパンジオール4.6gとジフェニルカーボネート42.8gとを三口フラスコに入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよび2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン二ナトリウム塩を仕込んで窒素雰囲気下180℃で熔融した。

【0061】

実施例1と同様に重合させて、還元粘度が0.293 dL/gでガラス転移温度が143.4℃のポリマーが得られた。

【0062】

[実施例4]

イソソルビド14.6gと1, 3-プロパンジオール7.6gとジフェニルカーボネート45.0gとを三口フラスコに入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよび2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン二ナトリウム塩を仕込んで窒素雰囲気下180℃で熔融した。

【0063】

実施例1と同様に重合させて、還元粘度が0.166 dL/gでガラス転移温度が63.3℃のポリマーが得られた。

【0064】

【表 1】

実施例番号	全ジオール残基中のイソソルビト残 基の割合 (重量%)	還元粘度 (d L / g)	ガラス転移温度 (°C)
1	87.1	0.902	143.8
2	93.8	0.298	150.7
3	79.7	0.293	143.4
4	62.8	0.166	63.3

【0065】

【発明の効果】

本発明により、再生可能資源から誘導される部分を含有する、新規なポリカーボネートを得ることができる。さらに、再生可能資源から誘導される部分を含有し、かつ、優れた耐熱性を有する新規なポリカーボネートを得ることができる。

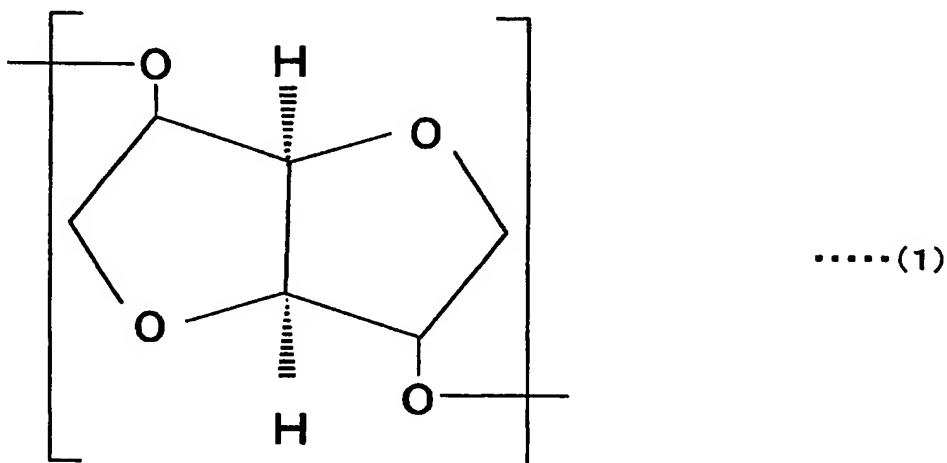
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 再生可能資源から誘導される部分を含有する、新規なポリカーボネートを提供する。

【解決手段】 1, 3-プロパンジオール残基および式(1)で表される糖質由来のエーテルジオール残基を含んでなるポリカーボネートにおいて、糖質由来のエーテルジオール残基が、全ジオール残基中、65～98重量%を占めるようにする。

【化10】



【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 7 1 1 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号

氏 名

帝人株式会社